

# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

Expéditeur : L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE  
L'EXAMEN PRELIMINAIRE-INTERNATIONAL

Destinataire :

BERNASCONI, Jean  
Cabinet LAVOIX  
2, place d'Estienne d'Orves  
F-75441 Paris  
FRANCE

13 MAR 2005  
CABINET LAVOIX

PCT

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU  
RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE  
INTERNATIONAL  
(règle 71.1 du PCT)

Date d'expédition  
(jour/mois/année)

02.03.2005

Référence du dossier du déposant ou du mandataire  
BET 03P0795

## NOTIFICATION IMPORTANTE

Demande Internationale No.  
PCT/FR 03/02697

Date du dépôt international (jour/mois/année)  
11.09.2003

Date de priorité (jour/mois/année)  
11.09.2002

Déposant  
RHODIA CHIMIE

1. Il est notifié au déposant que l'administration chargée de l'examen préliminaire international a établi le rapport d'examen préliminaire international pour la demande internationale et le lui transmet ci-joint, accompagné, le cas échéant, de ces annexes.
2. Une copie du présent rapport et, le cas échéant, de ses annexes est transmise au Bureau international pour communication à tous les offices élus.
3. Si tel ou tel office élu l'exige, le Bureau international établira une traduction en langue anglaise du rapport (à l'exclusion des annexes de celui-ci) et la transmettra aux offices intéressés.

## 4. NOTIFICATION IMPORTANTE

Pour aborder la phase nationale auprès de chaque office élu, le déposant doit accomplir certains actes (dépôt de traduction et paiement des taxes nationales) dans le délai de 30 mois à compter de la date de priorité (ou plus tard pour ce qui concerne certains offices) (article 39.1) (voir aussi le rappel envoyé par le Bureau international dans le formulaire PCT/IB/301).

Lorsqu'une traduction de la demande internationale doit être remise à un office élu, elle doit comporter la traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international. Il appartient au déposant d'établir la traduction en question et de la remettre directement à chaque office élu intéressé.

Pour plus de précisions en ce qui concerne les délais applicables et les exigences des offices élus, voir le Volume II du Guide du déposant du PCT.

Il est signalé au déposant que l'article 33(5) stipule que les critères de nouveauté, d'activité inventive et d'application industrielle tels que définis à l'article 33(2) à (4) ne servent qu'aux fins de l'examen préliminaire international et que "tout État contractant peut appliquer des critères additionnels ou différents afin de décider si, dans cet État, l'invention est brevetable ou non" (voir également l'article 27(5)). De tels critères additionnels peuvent par exemple avoir rapport à des exceptions à la brevetabilité ainsi qu'à des exigences concernant l'exposé suffisant de l'invention, la clarté des revendications et leur fondement sur la description.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen  
préliminaire international



Office européen des brevets - P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas  
Tél. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl  
Fax: +31 70 340 - 3016

Fonctionnaire autorisé

Rossi, C

Tel. +31 70 340-3322



# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

### RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)



Référence du dossier du déposant ou du mandataire	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/PEA416)	
Demande internationale No. PCT/FR 03/02697	Date du dépôt international (jour/mois/année) 11.09.2003	Date de priorité (jour/mois/année) 11.09.2002
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C07C329/16		
Déposant RHODIA CHIMIE		

- Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
- Ce RAPPORT comprend 6 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
  - ☒ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent 17 feuilles.

- Le présent rapport contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- I ☒ Base de l'opinion
- II ☐ Priorité
- III ☒ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon la règle 66.2(a)(ii) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale  19.03.2004	Date d'achèvement du présent rapport  02.03.2005
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international   Office européen des brevets - P.B. 5818 Patentaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tél. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016	Fonctionnaire autorisé  English, R N° de téléphone +31 70 340-2860 

## PCT/FR 03/02697

*(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport.)*

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

**III. Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle**

1. La question de savoir si l'objet de l'invention revendiquée semble être nouveau, impliquer une activité inventive (ne pas être évident) ou être susceptible d'application industrielle n'a pas été examinée pour ce qui concerne :

☐ l'ensemble de la demande internationale,

☒ les revendications nos 1,7-9,14,15,23,25,26,40,41 (partiellement)

parce que :

☐ la demande internationale, ou les revendications nos en question, se rapportent à l'objet suivant, à l'égard duquel l'administration chargée de l'examen préliminaire international n'est pas tenue d'effectuer un examen préliminaire international (*préciser*) :

☐ la description, les revendications ou les dessins (*en indiquer les éléments ci-dessous*), ou les revendications en question ne sont pas claires, de sorte qu'il n'est pas possible de formuler une opinion valable (*préciser*) :

☐ les revendications, ou les revendications nos en question, ne se fondent pas de façon adéquate sur la description, de sorte qu'il n'est pas possible de formuler une opinion valable.

☒ il n'a pas été établi de rapport de recherche internationale pour les revendications nos 1,7-9,14,15,23,25,26,40,41 (partiellement) en question.

2. Le listage des séquences de nucléotides ou d'acides aminés n'est pas conforme à la norme prévue dans l'annexe C des instructions administratives, de sorte qu'il n'est pas possible d'effectuer un examen préliminaire international significatif :

☐ le listage présenté par écrit n'a pas été fourni ou n'est pas conforme à la norme.

☐ le listage sous forme déchiffrable par ordinateur n'a pas été fourni ou n'est pas conforme à la norme.

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

1. Déclaration  
Nouveauté

Oui: Revendications 1-39,41-43

Non: Revendications 40

Activité inventive

Oui: Revendications 1-38,43

Non: Revendications 39-42

Possibilité d'application industrielle

Oui: Revendications 1-43

Non: Revendications

2. Citations et explications

voir feuille séparée

**Concernant le point III**

**Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle**

Le rapport de recherche international était incomplet en ce qui concerne une partie de l'étendue des revendications 1,7-9,14,15,23,25,26,40,41. Il n'était complet que pour les composés des revendications 2 et 42 (version initiale).

Par conséquent, il n'est pas possible d'effectuer un examen préliminaire international complet sur les revendications 1,7-9,14,15,23,25,26,40,41 (règle 66.1(e) PCT).

**Concernant le point V**

**Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

Il est fait référence aux documents suivants:

- D1:** R.N. Haszeldine, Journal of the Chemical Society, 1952, 2504-2513
- D2:** T. Gouyon, et al., Journal of Organometallic Chemistry, 1990, 394(1/3), 37-44
- D3:** A. Posta, et al., Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1973, 39(10), 2801-2807
- D4:** P. Delduc, et al., Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1988, (4), 308-310

Les documents D1-D3 n'ont pas été cités dans le rapport de recherche international.

**1. Objet des revendications**

La présente demande concerne des composés de formule  $Rf-C(X)(Z_4)-S-C(=S)-Z_1$  (revendications 1-18), leur préparation (revendications 19-22), leur utilisation pour la synthèse de plusieurs composés par addition radicalaire (revendications 23-27, 32,33,43) et les composés produits de cette synthèse (revendications 28,34,39 partiellement, 40-42). Elle concerne également l'utilisation de ces derniers produits pour la préparation d'autres composés (revendications 35-38), ainsi que ces autres composés per se (revendication 39 partiellement).

**2. Nouveauté**

La présente demande ne remplit pas les conditions énoncées dans l'article 33(1) PCT, l'objet de la revendication 40 n'étant pas conforme au critère de nouveauté défini par l'article 33(2) PCT.

Document D1 décrit 2,3-dibromo-1,1,1,4,4,4-hexafluorobutane (page 2511, lignes 22-27) qui est un composé de la revendication 40 où X représente un atome de brome, Rf représente un groupe trifluorométhyle et Z<sub>4</sub> représente un atome d'hydrogène.

Document D2 décrit 1,2-dibromo-1,2-difluorononane (page 43, composé 6) qui est un composé de la revendication 40 où X représente un atome de brome, Rf représente un atome de fluor, l'un Z<sub>4</sub> représente un groupe heptyle et l'autre Z<sub>4</sub> représente un atome d'hydrogène.

Document D3 décrit 1,2-dibromo-1,2-difluoroéthane (page 2805, composé IV) qui est un composé de la revendication 40 où X représente un atome de brome, Rf représente un atome de fluor et Z<sub>4</sub> représente un atome d'hydrogène.

**3. Activité inventive**

La présente demande ne remplit pas les conditions énoncées dans l'article 33(1) PCT, l'objet des revendications 39-42 n'impliquant pas une activité inventive telle que définie par l'article 33(3) PCT.

Le document D4, qui est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet des revendications 1-43, pour autant qu'elles sont nouvelles, décrit des xanthates S-alkyles et S-acyles R-S(C=S)OR' et leur utilisation comme source de radicaux R· qui sont piégés par divers alcènes. Les radicaux de D4 sont structurellement différents de ceux de la présente invention.

Le problème que se propose de résoudre la présente invention peut donc être considéré comme étant la provision d'autres composés comprenant un groupement thiocarbonylsulfanyle utiles comme source de radicaux. Ce problème est résolu par le demandeur en utilisant les composés de formule (I) de la revendication 1.

Il n'y a aucune suggestion dans D4, ni ailleurs dans l'art antérieur, que les composés de

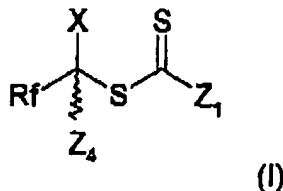
formule (I) pourraient former les radicaux qui sont assez stabilisés pour être utiles dans des réactions synthétiques des types des revendications 32,35-38. La solution proposée dans les revendications 1-38,43 de la présente demande, pour autant qu'elles sont nouvelles, est donc considérée comme inventive (article 33(3) PCT).

Les composés des revendications 39-42 sont les produits des réactions des composés de formule (II) ou de la dimérisation des radicaux de formule  $XZ_4RfC\cdot$ . Le demandeur n'a pas montré que ces composés indiquent un effet technique étonnant. En l'absence d'un tel effet étonnant, aucune activité inventive ne peut être reconnue pour objet des revendications 39-42.

Jeu ampe

## REVENDEICATIONS

1. Composé de formule générale (I) :



- 5 dans laquelle

- X est ou comporte un atome métalloïde choisi parmi les atomes d'halogène (Hal) choisis parmi Cl, Br, I, les chalcogènes et les atomes métalloïdes de la colonne de l'azote, le groupe X étant porteur de la liaison avec le reste de la molécule,

- 10 - Z<sub>1</sub> représente un groupe choisi parmi :

(i) les groupes alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles hydrocarbonés ou les hétérocycles,

(ii) un groupe -OR<sup>a</sup> ou -SR<sup>a</sup> dans lequel R<sup>a</sup> est un groupement choisi

15

- un groupement alkyle, halogénoalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou bien un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle, ou bien une chaîne polymère ;

20

- un groupement -CR<sup>b</sup>R<sup>c</sup>PO(OR<sup>d</sup>)(OR<sup>e</sup>) dans lequel :

- R<sup>b</sup> et R<sup>c</sup> représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle, perfluoroalkyle, un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle, ou bien encore un groupement -NO<sub>2</sub>, -NCO, CN, ou un groupement choisi parmi les groupements de type -R<sup>f</sup>, -SO<sub>3</sub>R<sup>f</sup>, -OR<sup>f</sup>, -SR<sup>f</sup>, -NR<sup>f</sup>R<sup>g</sup>, -COOR<sup>f</sup>, -O<sub>2</sub>CR<sup>f</sup>, -CONR<sup>f</sup>R<sup>g</sup>, -NCOR<sup>f</sup>R<sup>g</sup>, dans lesquels R<sup>f</sup> et R<sup>g</sup> désignent chacun, de façon indépendante, un groupement alkyle, alcényle, alcynyle, cycloalcényle, cycloalcynyle, aryle, éventuellement condensé à un hétérocycle, alkaryle, arylalkyle, hétéroaryle,

30



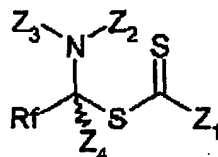
- ou bien  $R^b$  et  $R^c$  forment ensemble avec l'atome de carbone auxquels ils sont rattachés un groupement  $C=O$  ou  $C=S$  ou bien un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle ; et
  - $R^d$  et  $R^e$  représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un radical répondant à une des définitions données ci-dessus pour le groupement  $R^f$  ;
  - ou bien  $R^d$  et  $R^e$  forment ensemble une chaîne hydrocarbonée comportant de 2 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompue par un groupement choisi parmi  $-O-$ ,  $-S-$  et  $-NR^h-$  ; où  $R^h$  répond à l'une des définitions données ci-dessus pour le groupement  $R^f$  ;
- (iii) un groupement  $-NR^iR^j$ , dans lequel :
- $R^i$  et  $R^j$  représentent indépendamment l'un de l'autre un radical choisi parmi un groupement alkyle, halogénoalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, ester, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou bien encore un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle ; ou
  - $R^i$  et  $R^j$  forment ensemble une chaîne hydrocarbonée, comportant de 2 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompue par un groupement  $-O-$ ,  $-S-$ , ou  $-NR^h-$ , où  $R^h$  répond à l'une des définitions données ci-dessus pour le groupement  $R^f$  ;
- $Z_4$  représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou cycloalkyle, et
- $R_f$  représente
- (i) un atome d'halogène, de préférence le fluor ;
  - (ii) fluoroalkyle ;
  - (iii) un radical aryle poly- ou per-halogéné, ou
  - (iv) un radical choisi parmi  $R_A-CF_2$ ,  $R_A-CF_2-CF_2-$ ,  $R_A-CF_2-CF(CF_3)-$ ,  $CF_3-C(R_A)F-$  et  $(CF_3)R_A-$  avec  $R_A$  choisi parmi un groupe alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles hydrocarbonés ou les hétérocycles,

et les sels de tels composés.

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que X représente un  
5 groupe  $-NZ_2Z_3$ ,  $-OZ_5$  ou un atome d'halogène (Hal) choisi parmi Cl, Br et I, où  
-  $Z_2$  et  $Z_3$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène,  
un groupe choisi parmi les alkyles, cycloalkyles, aryles, et les groupements  
électroattracteurs, étant entendu que l'un au moins des radicaux  $Z_2$  et  $Z_3$   
10 présente avantageusement un effet électroattracteur vis-à-vis de la densité  
électronique de l'atome d'azote auquel ils sont liés,  
-  $Z_2$  et  $Z_3$  peuvent être liés pour former un hétérocycle avec l'atome d'azote,  
-  $Z_5$  représente un atome d'hydrogène, un groupe choisi parmi les alkyles,  
cycloalkyles, aryles ou les groupements électroattracteurs vis-à-vis de la densité  
électronique de l'atome d'oxygène auquel il est lié.

15

3. Composé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il répond à la formule  
générale (Ia) :



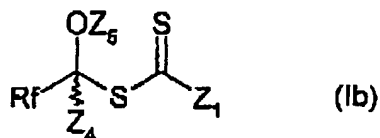
20

Formule (Ia)

dans laquelle Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub>, Z<sub>4</sub> et R<sub>f</sub> sont tels que définis dans la revendication 1.

4. Composé selon la revendication 3, dans laquelle Z<sub>2</sub> et Z<sub>3</sub> représentent,  
indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe choisi parmi  
25 les alkyles, cycloalkyles, aryles, et les groupements électroattracteurs, étant  
entendu que l'un au moins des radicaux Z<sub>2</sub> et Z<sub>3</sub> présente avantageusement un  
effet électroattracteur vis-à-vis de la densité électronique de l'atome d'azote  
auquel ils sont liés.

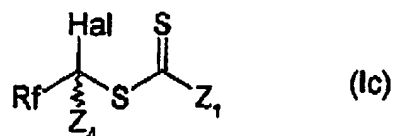
5. Composé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il répond à la formule générale (Ib) :



dans laquelle Z<sub>1</sub>, Z<sub>4</sub>, Z<sub>5</sub> et Rf sont tels que définis dans la revendication 1.

5

6. Composé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il répond à la formule générale (Ic) :



dans laquelle Rf, Z<sub>1</sub>, Z<sub>4</sub> et Hal sont tels que définis dans la revendication 1.

10

7. Composé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que Z<sub>4</sub> est un atome d'hydrogène.

8. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que Rf est un groupement perfluoroalkyle ou un radical aryle poly- ou perhalogéné comportant au moins un atome de fluor.

9. Composé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le groupement perfluoroalkyle est le radical trifluorométhyle.

20

10. Composé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5 et 7 à 9, caractérisé en ce que Z<sub>5</sub> ou l'un au moins des groupements Z<sub>2</sub> et Z<sub>3</sub> représente un groupement électroattracteur, comme les groupes acyle, aroyle, carboxyle, alkyloxy-carbonyle, aryloxy-carbonyle, aralkyloxy-carbonyle, carbamoyle, alkylcarbamoyle, arylcarbamoyle, cyano-, sulfonyle, alkylsulfonyle, arylsulfonyle.

11. Composé selon la revendication 10, caractérisé en ce que Z<sub>5</sub> ou l'un au moins des groupes Z<sub>2</sub> et Z<sub>3</sub> représente un groupement électroattracteur acyle, alkoxy-carbonyle ou aralkyloxy-carbonyle.

12. Composé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le groupement électroattracteur est choisi parmi les groupes acétyle, t-butoxycarbonyl et benzyloxycarbonyl.
- 5 13. Composé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que l'autre groupe  $Z_2$  ou  $Z_3$  représente un atome d'hydrogène.
14. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que  $Z_1$  représente un groupement  $-OR^a$ ,  $R^a$  étant tel que défini  
10 dans la revendication 1.
15. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que  $R^a$  représente un groupement alkyle.
- 15 16. Composé selon l'une quelconque des revendications 2, 6 à 9, 14 et 15, caractérisé en ce que le groupement Hal est un atome de chlore.
17. Composé selon l'une quelconque des revendications 2, 5, 7 à 9, 14 et 15, caractérisé en ce que  $Z_5$  est un atome d'hydrogène.
- 20 18. Composé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il s'agit :
- du dithiocarbonate S-[1-(N-acétylamino)-2,2,2-trifluoroéthyl]-O-éthyle ;
  - du diester de O-éthyle et de S-1-benzoylamino-2,2,2-trifluoro-éthyle de  
25 l'acide dithiocarbonique ;
  - de l'ester d'O-éthyle et de S-(1-hydroxy-2,2,2-trifluoro-éthyle) de l'acide dithiocarbonique ;
  - de l'ester d'O-éthyle et de S-(1-acétyl-2,2,2-trifluoro-éthyle) de l'acide dithiocarbonique ;
  - 30 - de l'ester de 1-éthoxythiocarbonylsulfanyl-2,2,2-trifluoro-éthyle de l'acide benzoïque ;
  - de l'ester de O-éthyle et de S-1-chloro-2,2,2-trifluoro-éthyle de l'acide dithiocarbonique.

19. Procédé de préparation d'un composé de formule (Ib) dans laquelle  $Z_5$  est différent de H comprenant :

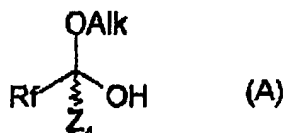
- a. la mise en œuvre d'un composé tel que défini à la revendication 17 et d'un composé  $Z_5$ -Y, où M désigne un sel de métal alcalin et  $Z_5$  est tel que défini dans les revendications 2, 5, 10 à 12 et Y désigne un groupe partant ; et éventuellement
- b. la récupération du produit obtenu.

20. Procédé de préparation d'un composé de formule (Ic) comprenant :

- a. la mise en œuvre d'un composé tel que défini à la revendication 17 en présence d'un agent d'halogénéation ; et éventuellement
- b. la récupération du produit obtenu.

21. Procédé de préparation d'un composé selon la revendication 17 comprenant :

- a) la mise en œuvre d'un composé de formule (A) :



avec un acide minéral et un composé  $\text{MS}-(\text{C}=\text{S})-\text{Z}_1$  où  $Z_1$  est tel que défini dans les revendications 1 à 18 et M désigne un métal alcalin et Alk désigne un groupe alkyle ; et le cas échéant

- b) la récupération du produit obtenu.

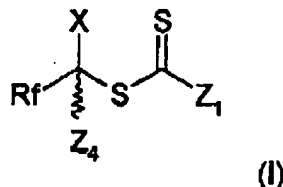
22. Procédé de préparation d'un composé de formule (Ia), ledit procédé comprenant les étapes successives suivantes :

- a) une substitution nucléophile de la fonction alkoxy de l'hémiacétal  $\text{Rf}-\text{C}(\text{OAlk})(\text{OH})\text{Z}_4$  (A) par addition d'un dérivé  $\text{Z}_2\text{Z}_3\text{NH}$  de façon à obtenir un composé de formule  $\text{Rf}-\text{C}(\text{NZ}_2\text{Z}_3)(\text{OH})\text{Z}_4$ , où Alk désigne un groupe alkyle et où Rf,  $Z_2$ ,  $Z_3$  sont tels que définis dans les revendications 1 à 18,
- b) une halogénéation de la fonction hydroxyle du composé obtenu à l'issue de l'étape (a),

- c) une substitution du groupement halogène introduit dans l'étape (b) par un dérivé thiocarbonylsulfanyle sous forme de sel de métal alcalin,  $MS-(CS)-Z_1$ , où  $Z_1$  est tel que défini dans les revendications 1 à 18 et où M désigne un métal alcalin.

5

23. Utilisation en synthèse organique radicalaire d'un composé de formule (I),



dans laquelle

- X est ou comporte un atome métalloïde choisi parmi les halogènes, les chalcogènes ou les métalloïdes de la colonne de l'azote, le groupe X étant porteur de la liaison avec le reste de la molécule,

-  $Z_1$  représente un groupe choisi parmi :

- (i) les groupes alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles hydrocarbonés ou les hétérocycles,

15

- (ii) un groupe  $-OR^a$  ou  $-SR^a$  dans lequel  $R^a$  est un groupement choisi parmi :

- un groupement alkyle, halogénoalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou bien un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle, ou bien une chaîne polymère ;

20

- un groupement  $-CR^bR^cPO(OR^d)(OR^e)$  dans lequel :

25

- $R^b$  et  $R^c$  représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle, perfluoroalkyle, un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle, ou bien encore un groupement  $-NO_2$ ,  $-NCO$ ,  $CN$ , ou un groupement choisi parmi les groupements de type  $-R^f$ ,  $-SO_3R^f$ ,  $-OR^f$ ,  $-SR^f$ ,  $-NR^fR^g$ ,  $-COOR^f$ ,  $-O_2CR^f$ ,  $-CONR^fR^g$ ,  $-NCOR^fR^g$ , dans lesquels  $R^f$  et  $R^g$  désignent chacuns, de façon indépendante, un groupement alkyle,

30

alcényle, alcynyle, cycloalcényle, cycloalcynyle, aryle, éventuellement condensé à un hétérocycle, alkaryle, arylalkyle, hétéroaryle,

- ou bien  $R^b$  et  $R^c$  forment ensemble avec l'atome de carbone auxquels ils sont rattachés un groupement  $C=O$  ou  $C=S$  ou bien un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle ; et

- $R^d$  et  $R^e$  représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un radical répondant à une des définitions données ci-dessus pour le groupement  $R^f$  ;

- ou bien  $R^d$  et  $R^e$  forment ensemble une chaîne hydrocarbonée comportant de 2 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompue par un groupement choisi parmi  $-O-$ ,  $-S-$  et  $-NR^h-$ ; où  $R^h$  répond à l'une des définitions données ci-dessus pour le groupement  $R^f$  ;

(iii) un groupement  $-NR^iR^j$ , dans lequel :

- $R^i$  et  $R^j$ , représentent indépendamment l'un de l'autre un radical choisi parmi un groupement alkyle, halogénoalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, ester, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou bien encore un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle ; ou
- $R^i$  et  $R^j$  forment ensemble une chaîne hydrocarbonée, comportant de 2 à 4 atomes de carbone, éventuellement interrompue par un groupement  $-O-$ ,  $-S-$ , ou  $-NR^h-$ , où  $R^h$  répond à l'une des définitions données ci-dessus pour le groupement  $R^f$ ,

-  $Z_4$  représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou cycloalkyle, et

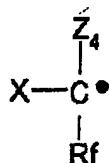
-  $R_f$  représente

- (i) un atome d'halogène, de préférence le fluor ;
- (ii) fluoroalkyle ;
- (iii) un radical aryle poly- ou per-halogéné, ou

- (iv) un radical choisi parmi  $R_A\text{-CF}_2$ ,  $R_A\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$ ,  $R_A\text{-CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{-}$ ,  $\text{CF}_3\text{-C}(\text{R}_A)\text{F-}$  et  $(\text{CF}_3)\text{R}_A\text{-}$  avec  $R_A$  choisi parmi un groupe alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles hydrocarbonés ou les hétérocycles,

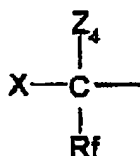
5

et les sels de tels composés,  
à titre de source de radicaux :



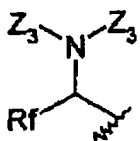
- 10 24. Utilisation selon la revendication 23, caractérisée en ce qu'il s'agit de l'utilisation d'un composé de formule (Ia), à titre de source de radicaux  $(\text{Z}_2\text{Z}_3\text{N})(\text{Rf})(\text{Z}_4)\text{C}^\bullet$ .

25. Utilisation selon la revendication 23 pour introduire sur une oléfine un  
15 groupement :

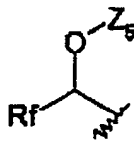


26. Utilisation selon la revendication 25, pour introduire un groupement  $(\text{Z}_2\text{Z}_3\text{N})(\text{Rf})(\text{Z}_4)\text{C-}$  sur une oléfine.

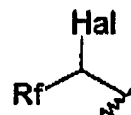
- 20 27. Utilisation selon la revendication 25 pour introduire sur une oléfine un des groupements suivants :



(1a)



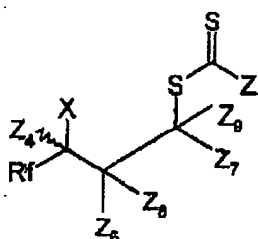
(1b)



(1c)

28. Composé de formule (II) :





Formule (II)

dans laquelle :

- X est ou comporte un atome métalloïde choisi parmi les halogènes (Hal) choisis parmi Cl, Br et I, les chalcogènes ou les métalloïdes de la colonne de l'azote, le groupe X étant porteur de la liaison avec le reste de la molécule,

- Rf représente

- (i) un atome d'halogène, de préférence le fluor ;
- (ii) halogénoalkyle ;
- (iii) un radical aryle poly- ou per-halogéné, ou
- (iv) un radical choisi parmi  $R_A\text{-CF}_2$ ,  $R_A\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$ ,  $R_A\text{-CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{-}$ ,  $\text{CF}_3\text{-C}(\text{R}_A)\text{F-}$  et  $(\text{CF}_3)\text{R}_A\text{-}$  avec  $R_A$  choisi parmi un groupe alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles hydrocarbonés ou les hétérocycles,

- $Z_1$  et  $Z_4$  sont tels que définis dans les revendications 1 à 18,

- $Z_6$ ,  $Z_7$ ,  $Z_8$  et  $Z_9$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle, halogénoalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou bien un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle, une chaîne polymère, un groupe  $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-OR}^k$ ,  $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-CH(OR}^k\text{)(OR}^l\text{)}$ ,  $\text{CH(OR}^k\text{)(OR}^l\text{)-}$ ,  $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-SR}^k$ ,  $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-SO}_3\text{R}^k$ ,  $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-NO}_2$ ,  $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-CN}$ ,  $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-R}^k$ ,  $\text{-[ (CH}_2\text{)}_m\text{-P(O)(OR}^k\text{)(OR}^l\text{) ]}$ ,  $\text{(CH}_2\text{)}_m\text{-SiR}^k\text{R}^l\text{R}^m$ ,  $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-COOR}^k$ ,  $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-NCOR}^k$ ,  $\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-NR}^k\text{R}^l$ , dans lesquels :

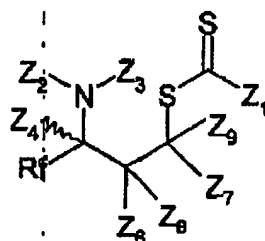
- $R^k$ ,  $R^l$  et  $R^m$  désignent chacun de façon indépendante un groupe alkyle, acyle, aryle, alcényle, alcynyle, aralkyle, alkaryle, alkylsulfonyle, arylsulfonyle, un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle,
- ou bien  $R^k$  et  $R^l$  forment ensemble avec l'atome auquel ils sont rattachés, un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle;

- m désignant un nombre entier supérieur ou égal à 1,  
ou bien  $Z_6$ ,  $Z_7$ ,  $Z_8$  et  $Z_9$  forment deux à deux un ou plusieurs cycle(s)  
hydrocarboné(s) ou hétérocycle(s), les groupes  $Z_6$ ,  $Z_7$ ,  $Z_8$  et  $Z_9$  ne formant  
pas de cycle étant choisis parmi les radicaux précités.

5

29. Composé selon la revendication 28, dans laquelle X représente un groupe  
-NZ<sub>2</sub>Z<sub>3</sub>, -OZ<sub>5</sub> ou Hal choisi parmi Cl, Br et I, où Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub>, Z<sub>5</sub> et Hal sont tels que  
définis dans les revendications 2 à 18.

- 10 30. Composé selon l'une quelconque des revendications 28 ou 29, caractérisé en  
ce qu'il répond à la formule (IIa) :



Formule (IIa)

15 dans laquelle Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub>, Z<sub>4</sub>, Z<sub>6</sub>, Z<sub>8</sub>, Z<sub>9</sub>, Z<sub>7</sub> et Rf sont tels que définis dans l'une  
quelconque des revendications 28 ou 29.

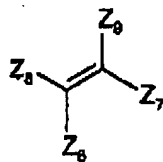
31. Composé selon l'une quelconque des revendications 28 à 30 choisi parmi  
les composés suivants:

- l'ester de l'acide S-[1-(2-acétylamino-3,3,3-trifluoro-propyl)-4-oxo-  
20 pentyl] dithiocarbonique ester O-éthylique,
- l'ester de l'acide S-[5-(1-acétylamino-2,2,2-trifluoro-éthyl)-2-oxo-  
[1,3]dioxolan-4-yl] dithiocarbonique ester O-éthylique,
- l'ester de l'acide 3-acétylamino-1-éthoxythiocarbonylsulfanyl-4,4,4-  
trifluoro-butyle acétique,
- 25 - l'ester de l'acide S-(3-acétylamino-4,4,4-trifluoro-1-triméthyl-  
silanylméthyl-butyl) dithiocarbonique ester O-éthylique,
- l'ester de l'acide S-(3-acétylamino-1-cyanométhyl-4,4,4-trifluoro-  
butyl) dithiocarbonique ester O-éthylique,

- l'ester de l'acide S-(3-acétylamino-1-diéthoxyméthyl-4,4,4-trifluoro-butyl) dithiocarbonique ester O-éthylque,
- l'ester de l'acide S-[3-acétylamino-1-(1,3-dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-ylméthyl)-4,4,4-trifluoro-butyl] dithiocarbonique ester O-éthylque,
- 5 - l'ester de l'acide (4-acétylamino-2-éthoxythiocarbonylsulfanyl-5,5,5-trifluoro-pentyl)-phosphonique diéthylque,
- l'ester de l'acide 4-acétylamino-2-éthoxythiocarbonylsulfanyl-5,5,5-trifluoro-pentyl acétique,
- l'ester de l'acide S-[3-acétylamino-4,4,4-trifluoro-1-(2-oxo-pyrrolidin-10 -yl)-butyl] dithiocarbonique ester O-éthylque,
- l'ester de l'acide S-[3-acétylamino-1-[(4-bromo-phényl) méthane-sulfonyl-amino]-méthyl]-4,4,4-trifluoro-butyl) dithiocarbonique ester O-éthylque,
- l'ester de l'acide dithiocarbonique S-[1-(2-acétylamino-3,3,3-trifluoro-15 -propyl)-2-phényl-cyclopropane] O-éthyle,
- l'ester de l'acide acétique 4-benzoylamino-2-éthoxythio-carbonyl-sulfanyl-5,5,5-trifluoro-butyle,
- l'ester 4-tertbutyloxycarbonate-2-éthoxythiocarbonyl-sulfanyl-5,5,5-trifluoro-pentylque de l'acide acétique,
- 20 - l'ester O-éthylque S-(3-tertbutyloxycarbonate-1-diéthoxy-méthyl-4,4,4-trifluoro-butyle de l'acide dithiocarbonique,
- le diester de O-éthyle et de S-(3-tertbutyl-oxycarbonate-1-diéthoxy-méthyl-4,4,4-trifluoro-pentyle) de l'acide dithio-carbonique,
- l'ester de 3-acétyl-1-éthoxythiocarbonylsulfanyl-4,4,4-trifluoro-butyle de l'acide acétique,
- 25 - le diester de O-éthyle et de S-(3-acétyl-1-diéthoxyméthyl-4,4,4-trifluoro-pentyle) de l'acide dithiocarbonique,
- l'ester de O-éthyle et de S-(3-acétyl-1-cyanométhyl-4,4,4-trifluoro)butyle de l'acide dithiocarbonique,
- 30 - le diester de O-éthyle et de S-1-(2-acétyl-3,3,3-trifluoro-propyl)-4-oxo-pentyle de l'acide dithiocarbonique,
- l'ester de 4-[4-bromo-phényl]-méthanesulfonyl-amino]-3-éthoxy-carbonylsulfanyl-1-trifluorométhyl-butyle de l'acide acétique,

- le diester de O-éthyle et de S-3-chloro-4,4,4-trifluoro-1-triméthylsilanylméthylbutyle de l'acide dithiocarbonique,
- l'ester de 4-chloro-2-éthoxythiocarbonylsulfanyl-5,5,5-trifluoro-pentyle de l'acide acétique,
- 5 - l'ester de O-éthyle et de S-3-chloro-1-(1,3-dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-ylméthyl)-4,4,4-trifluoro-butyle de l'acide dithio-carbonique,
- le diester de O-éthyle et de S-1-(2-chloro-3,3,3-trifluoro-propyl)-4-oxo-pentyle de l'acide dithiocarbonique,
- l'ester de diméthyle et de 4-Chloro-2-éthoxythiocarbonyl-sulfanyl-10 5,5,5-trifluoro-pentyle de l'acide phosphonique,
- le diester de O-éthyle et de S-3-chloro-1-cyanométhyl-4,4,4-trifluoro-butyle de l'acide dithiocarbonique,
- le diester de O-éthyle et de S-3-chloro-1-diéthoxyméthyl-4,4,4-trifluoro-pentyle de l'acide dithiocarbonique,
- 15 - le diester de O-éthyle et de S-3-chloro-1-(4-chloro-phénoxyméthyl)-4,4,4-trifluoro-butyle de l'acide dithio-carbonique,
- le diester de O-éthyle et de S-3-chloro-4,4,4-trifluoro-1-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-butyle de l'acide dithiocarbonique.

- 20 32. Procédé de préparation d'un composé de formule (II), ledit procédé comprenant la mise en réaction d'un composé de formule (I), avec au moins une oléfine de formule (III) :



Formule (III)

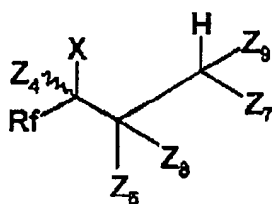
- 25 dans laquelle  $Z_6$ ,  $Z_7$ ,  $Z_8$  et  $Z_9$  sont tels que définis dans l'une quelconque des revendications 28 à 31, en présence d'une source de radicaux libres, dans un solvant organique Inerte vis-à-vis des radicaux, et la récupération dudit composé de formule générale (II).

33. Procédé selon la revendication 32, caractérisé en ce que l'oléfine de formule (III) mise en œuvre est choisie parmi : acétate de vinyle, hex-5-èn-2-one, acétate d'allyle, vinyltriméthylsilane, but-3-ènenitrile, 3,3-diéthoxypropène, diéthyle allylphosphonate.

5

34. Composé de formule générale (II) susceptible d'être obtenu selon le procédé tel que défini dans les revendications 32 à 33.

35. Procédé de préparation d'un composé de formule générale (IV) :



Formule (IV)

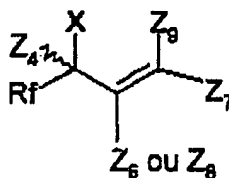
10

dans laquelle X, Rf, Z<sub>4</sub>, Z<sub>6</sub>, Z<sub>7</sub>, Z<sub>8</sub> et Z<sub>9</sub> sont tels que définis dans l'une quelconque des revendications 28 à 31,

ledit procédé comprenant la mise en œuvre d'un composé de formule (II) selon l'une quelconque des revendications 28 à 31 dans une réaction de réduction.

15

36. Procédé de préparation d'un composé de formule générale (V) :



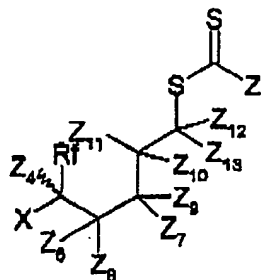
Formule (V)

20 dans laquelle Rf, X, Z<sub>4</sub>, Z<sub>6</sub>, Z<sub>7</sub>, Z<sub>8</sub> et Z<sub>9</sub> sont tels que définis dans les revendications 28 à 31,

ledit procédé comprenant la mise en œuvre d'un composé de formule (II) dans laquelle l'un au moins des groupes Z<sub>6</sub> et Z<sub>8</sub> représente un atome d'hydrogène selon l'une quelconque des revendications 28 à 31 dans une réaction d'élimination.

25

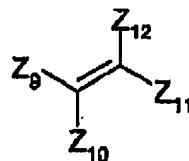
37. Procédé de préparation d'un composé de formule générale (VI) :



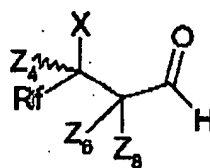
Formule (VI)

5 dans laquelle R<sub>f</sub>, X, Z<sub>4</sub>, Z<sub>6</sub>, Z<sub>7</sub>, Z<sub>8</sub> et Z<sub>9</sub> sont tels que définis dans les revendications 28 à 31, Z<sub>10</sub>, Z<sub>11</sub>, Z<sub>12</sub> et Z<sub>13</sub> répondant aux définitions précitées pour Z<sub>6</sub>, Z<sub>7</sub>, Z<sub>8</sub> et Z<sub>9</sub>.

ledit procédé comprenant la mise en oeuvre d'un composé de formule (II) selon l'une quelconque des revendications 28 à 31 dans une réaction d'addition  
10 radicalaire sur une oléfine de formule:



38. Procédé de préparation d'un composé de formule générale (VII) :



Formule (VII)

15 dans laquelle R<sub>f</sub>, X, Z<sub>4</sub>, Z<sub>6</sub>, Z<sub>8</sub> sont tels que définis dans les revendications 28 à 31,

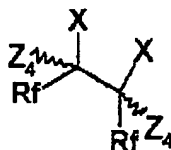
ledit procédé comprenant la mise en réaction d'un composé de formule (II) dans laquelle Z<sub>7</sub> et Z<sub>9</sub> représentent chacun un atome d'hydrogène et un  
20 groupement acyloxy, en présence d'un acide organique ou minéral.

39. Composé choisi parmi:

- le N-[3-(2-oxo-pyrrolidin-1-yl)-1-trifluorométhyl-allyl] acétamide,

- le *N*-[4-(1,3-dioxo-1,3-dihydro-isoindol-2-yl)-1-trifluorométhyl-butyl] acétamide,
- l'ester de l'acide *S*-{1-[5-(1-acétylamino-2,2,2-trifluoro-éthyl)-2-oxo-[1,3]dioxolan-4-ylméthyl]-2,2-diéthoxy-éthyl} dithiocarbonique ester *O*-éthylrique,
- le *N*-[1-(5-bromo-1-méthanesulfonyl-2,3-dihydro-1H-indol-3-ylméthyl)-2,2,2-trifluoro-éthyl]-acétamide,
- le *N*-(3,3-diméthoxy-1-trifluorométhyl-propyl)-acétamide,
- l'ester de l'acide *S*-{2-[5-(1-acétylamino-2,2,2-trifluoro-éthyl)-2-oxo-[1,3]dioxolan-4-yl]-1-triméthylsilanylméthyl-éthyl} dithiocarbonique ester *O*-éthylrique,
- *N*-[1-(5-éthoxy-2-oxo-[1,3]dithiolan-4-ylméthyl)-2,2,2-trifluoro-éthyl]-acétamide,
- l'ester 4-benzoylamino-5,5,5-trifluoro-butylique de l'acide acétique,
- 4-acétyl-5,5,5-trifluoro-pent-1-ène,
- l'ester de 1-[5-bromo-1-méthanesulfonyl-2,3-dihydro-1H-indol-3-ylméthyl)-2,2,2-trifluoro-éthyle] de l'acide acétique,
- l'ester de 2-benzoxo-3,3,3-trifluoro-1-trifluorométhyl-propyle de l'acide benzoïque,
- 1-(3-chloro-4,4,4-trifluoro-but-1-ényl)-pyrrolidin-2-one,
- 2-(4-chloro-5,5,5-trifluoro-pentyl)-isoindole-1,3-dione.

40. Composé de formule générale (VIII) :



Formule (VIII)

dans laquelle Z<sub>4</sub> est tel que défini dans les revendications 1 à 18,

- X représente un groupe -NZ<sub>2</sub>Z<sub>3</sub>, -OZ<sub>3</sub> ou un atome d'halogène (Hal) choisi parmi Br et I, où

- Z<sub>2</sub> et Z<sub>3</sub> représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe choisi parmi les alkyles, cycloalkyles, aryles, et les groupements électroattracteurs, étant entendu que l'un au moins des

radicaux  $Z_2$  et  $Z_3$  présente avantageusement un effet électroattracteur vis-à-vis de la densité électronique de l'atome d'azote auquel ils sont liés,

-  $Z_2$  et  $Z_3$  peuvent être liés pour former un hétérocycle avec l'atome d'azote,

-  $Z_5$  représente un atome d'hydrogène un groupe choisi parmi les alkyles, cycloalkyles, aryles ou les groupements électroattracteurs vis-à-vis de la densité électronique de l'atome d'oxygène auquel il est lié ;

- et  $R_f$  représente

(i) un atome de fluor ;

(ii) un fluoroalkyle ;

10 (iii) un radical aryle ~~poly-~~ ou per-halogéné, ou

(iv) un radical choisi parmi  $R_A-CF_2$ ,  $R_A-CF_2-CF_2-$ ,  $R_A-CF_2-CF(CF_3)-$ ,  $CF_3-C(R_A)F-$  et  $(CF_3)R_A-$  avec  $R_A$  choisi parmi un groupe alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles hydrocarbonés ou les hétérocycles,

15 ou  $(CF_3)R_A-$  avec  $R_A$  choisi parmi un groupe alkyle, acyle, aralkyle, alcène ou alcyne, les cycles hydrocarbonés ou les hétérocycles.

41. Composé selon la revendication 40, dans laquelle  $X$  représente  $NZ_2Z_3$  ou  $OZ_3$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  et  $Z_5$  étant tels que définis dans les revendications 2 à 18.

42. Composé selon la revendication 41 dans laquelle  $X$  représente  $-NZ_2Z_3$ .

25 43. Procédé de préparation d'au moins un composé de formule générale (VIII) tel que défini dans l'une des revendications 40 à 42, ledit procédé comprenant une étape de dimérisation radicalaire d'un composé de formule générale (I) tel que défini dans les revendications 1 à 18, et la récupération dudit composé de formule (VIII).